

DERWENT-ACC-NO: 1996-240377

DERWENT-WEEK: 199835

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Method for coke quenching - using an aqueous solution  
containing specified percentages of iron (II) and iron  
(III) salts, and having a specified pH value

INVENTOR: KAPALA, J; OLCZAK, C ; OLEJNIK, J ; SOBALA, Z ; TRZEPIZUR,  
Z ; WOLNY,  
B

PATENT-ASSIGNEE: INST PODSTAW INZYNIERII SRODOWISKA  
PAN[PODSN]

PRIORITY-DATA: 1994PL-0305745 (November 8, 1994)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES
DE 19540780 A1	May 15, 1996	N/A	002 C10B 039/04
DE 19540780 C2	August 6, 1998	N/A	000 C10B 039/04

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
DE 19540780A1	N/A	1995DE-1040780	November 2, 1995
DE 19540780C2	N/A	1995DE-1040780	November 2, 1995

INT-CL (IPC): C10B039/04, C10B045/00

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 19540780A

BASIC-ABSTRACT:

Coke at a temperature of 700-1000 deg.C is quenched by means of an aqueous solution of iron (II) and iron (III) salts with a pH-value above 7.5. This solution contains 20-2500 mg/dm<sup>3</sup> iron (II) ions and 5-625 mg/dm iron (III) ions, as well as 1-50 mg/dm<sup>3</sup> monoester disodium salt of succinic acid with oxyethylenenonyl phenol. The cooling solution is made up of 40-80% coke quenching circulation water, 10-30% biologically cleaned process water from coke production, and 10-35% return water from the cooling circuit refreshment system. The foamed suspension of water and air mixture from the coke is subjected to flow-through condensation and expansion.

USE - In coke production installations.

ADVANTAGE - Pollution of the atmosphere is reduced in comparison with known processes.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: METHOD COKE QUENCH AQUEOUS SOLUTION CONTAIN  
SPECIFIED PERCENTAGE  
IRON IRON SALT SPECIFIED PH VALUE

DERWENT-CLASS: H09 M24

CPI-CODES: H09-A02B; M24-A01B;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1996-076770

19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift  
10 DE 195 40 780 A 1

51 Int. Cl.:  
C 10 B 39/04  
C 10 B 45/00

21 Aktenzeichen: 195 40 780.6  
22 Anmeldetag: 2. 11. 95  
43 Offenlegungstag: 15. 5. 96

DE 195 40 780 A 1

30 Unionspriorität: 32 33 31  
08.11.94 PL 305745

71 Anmelder:  
Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN,  
Zabrze, PL

74 Vertreter:  
Schulze Horn und Kollegen, 48147 Münster

72 Erfinder:  
Kapala, Jan, Zabrze, PL; Olczak, Czesław, Opole, PL;  
Olechnik, Juliusz, Zabrze, PL; Sobala, Zbigniew,  
Zabrze, PL; Trzepizur, Zdzisław, Gliwice, PL; Wolny,  
Bogusław, Zabrze, PL

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

64 Verfahren zum Kokslöschen

57 Das erfindungsgemäße Verfahren zum Kokslöschen ist dadurch gekennzeichnet, daß Koks mit einer Temperatur von 700-1000°C unmittelbar mit einer wässrigen Lösung von den Eisen(II)- und Eisen(III)-salzen mit einem pH-Wert über 7,5 gelöscht wird, welche mindestens 20 mg/dm<sup>3</sup> Eisen(II)-Ionen und mindestens 5 mg/dm<sup>3</sup> Eisen(III)-Ionen, aber nicht mehr als 2500 mg/dm<sup>3</sup> Eisen(II)-Ionen und nicht mehr als 825 mg/dm<sup>3</sup> Eisen(III)-Ionen, sowie 1-50 mg/dm<sup>3</sup> Dinatriumsalzes Monoesters von Sulfobornsteinsäure mit Oxyethylenno-nylphenol enthält, und dabei die Kokslösung vorteilhaft aus 40-80% Umwälzwasser aus Kokslöschen, 10-30% biologisch gereinigten Prozeßabwasser aus Koksproduktion und 10-35% Abwasser aus Auffrischung der Kühlkreisläufe besteht, und danach die verschäumte Suspension-Wasser-Luft-Mischung von dem Koks her einer ein- oder mehrstufigen Durchflußverdichtung und -entspannung unterworfen wird.  
Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird Koks unmittelbar mit einer Lösung von Eisen(II)- und Eisen(III)-salzen, vorteilhaft in einer Menge von 1300-1700 mg/dm<sup>3</sup> Mg Koks gelöscht.

DE 195 40 780 A 1

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Kokslöschen, welches mit Chemisorption und Koagulation der Verunreinigungen im Dunst und im Umwälzwasser verbunden ist, zur Anwendung in den Kokereien, die biologisch gereinigte Prozeßabwässer zur Vorbereitung von Kühlwasser verwenden, und welches die Emission von Verunreinigungen in die Atmosphäre einschränkt.

In dem bekannten Naßverfahren zum Kokslöschen tritt das Problem der Wasserversorgung und der Einschränkung der Emission von Verunreinigungen in die Atmosphäre des steigendem Wasser- und Luftdunstes auf. Die Ausnutzung von biologisch gereinigten Prozeßabwässern als Wasser zum Kokslöschen hat zur Folge eine erhöhte Emission in Vergleich zu reinem Wasser.

Aus der polnischen Patentanmeldung Nr. P-297 684 ist ein zweistufiges Verfahren zum Kokslöschen bekannt, in welchem in der ersten Stufe eine wäßrige Lösung von Eisen (II)-sulfat angewendet wird und in der zweiten Stufe der Dunst mit einer wäßrigen Salzlösung gespült wird. Dieses Verfahren findet nur eine begrenzte Anwendung in den Anlagen zum zweistufigen Kokslöschen und das Auswaschen von Cyaniden und zyklischen Kohlenwasserstoffen ist wenig wirksam.

Aus der polnischen Patentschrift Nr. 157 697 (Patentanmeldung Nr. P-273 713) ist auch ein Verfahren zur Vorbereitung von Wasser nach dem Naßverfahren zum Kokslöschen bekannt, welches eine Alkalisierung und Koagulation mit Calciumionen der Flugasche umfaßt. Dieses Verfahren bringt eine nur geringere Verminderung der Menge der Verunreinigungen in dem Umwälzkühlwasser.

Das erfindungsgemäße Verfahren zum Kokslöschen ist dadurch gekennzeichnet, daß Koks mit einer Temperatur von 700—1000°C unmittelbar mit einer wäßrigen Lösung von den Eisen(II)- und Eisen(III)-salzen mit einem pH-Wert über 7,5 versetzt wird, welche mindestens 20 mg/dm<sup>3</sup> Eisen(II)-Ionen und mindestens 5 mg/dm<sup>3</sup> Eisen(III)-Ionen, aber nicht mehr als 2500 mg/dm<sup>3</sup> Eisen(II)-Ionen und nicht mehr als 625 mg/dm<sup>3</sup> Eisen(III)-Ionen, sowie 1—50 mg/dm<sup>3</sup> Dinatriumsalz Monoesters von Sulfobernsteinsäure mit Oxyethylennoylphenol enthält, und dabei die Kuhlösung vorteilhaft aus 40—80% Umwälzwasser aus Kokslöschen, 10—30% biologisch gereinigten Prozeßabwasser aus Koksproduktion und 10—30% Abwasser aus Auffrischung der Kälteprozeß besteht, und danach die verschäumte Suspension-Wasser-Luft-Mischung über dem Koks einer ein- oder mehrstufigen Durchflußverdichtung und -entspannung unterworfen wird.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird Koks unmittelbar mit einer Lösung von Eisen(II)- und Eisen(III)-salzen, vorteilhaft in einer Menge von 1300—1700 dm<sup>3</sup>/t Mg Koks, gelöscht.

Die Verdichtung und Entspannung verursacht die Koagulation von organischen Verunreinigungen, und entfernt dabei auch den Sulfid-Schwefelflugkoks und die Wassertropfen.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht folgende Verminderung der Emissionen nach dem Kokslöschen:

Schwefelwasserstoff und polyzyklische Kohlenwasserstoffe um mindestens 90%, Flugkoks und Schwefeldioxid um mindestens 50%, wobei auch der Verbrauch von chemischen Additiven reduziert wird.

Die Erfindung soll nun anhand von einem Beispiel

Koks mit einer Temperatur von 750°C wurde durch ein direktes Aufspritzen mit einer wäßrigen Lösung der Eisen(II)- und Eisen(III)-salze in einer Menge von 1500 dm<sup>3</sup>/t Mg Koks und mit einem pH-Wert von 8,5 gelöscht. Diese Lösung enthielt: 43,5 mg/dm<sup>3</sup> Eisen(II)-Ionen und 7 mg/dm<sup>3</sup> Eisen(III)-Ionen sowie 5 mg/dm<sup>3</sup> Natriumsulfosuccinat N-5. Die wäßrige Phase hatte folgende Zusammensetzung: 66% Umwälzwasser aus Koksproduktion, 17,2% biologisch gereinigte Prozeßabwasser aus Koksproduktion und 16,8% Abwasser aus Auffrischung der Kühlkreisläufe. Der Suspension-Wasser-Luft Dunst von dem Koks her wird einer zweistufigen Entspannung mittels der in einem Koksloschturm eingebrachten Konfusor-Diffusor-Einsätze unterworfen.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zum Kokslöschen zur Einschränkung der Emission von Verunreinigungen in die Atmosphäre, dadurch gekennzeichnet, daß Koks mit einer Temperatur von 700—1000°C unmittelbar mit einer wäßrigen Lösung von den Eisen(II)- und Eisen(III)-salzen mit einem pH-Wert über 7,5 gelöscht wird, welche mindestens 20 mg/dm<sup>3</sup> Eisen(II)-Ionen und mindestens 5 mg/dm<sup>3</sup> Eisen(III)-Ionen, aber nicht mehr als 2500 mg/dm<sup>3</sup> Eisen(II)-Ionen und nicht mehr als 625 mg/dm<sup>3</sup> Eisen(III)-Ionen, sowie 1—50 mg/dm<sup>3</sup> Dinatriumsalzes Monoesters von Sulfobernsteinsäure mit Oxyethylennoylphenol enthält, und dabei die Kuhlösung vorteilhaft aus 40—80% Umwälzwasser aus Kokslöschen, 10—30% biologisch gereinigten Prozeßabwasser aus Koksproduktion und 10—35% Abwasser aus Auffrischung der Kühlkreisläufe besteht, und danach die verschäumte Suspension-Wasser-Luft-Mischung von dem Koks her einer ein- oder mehrstufigen Durchflußverdichtung und -entspannung unterworfen wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Koks mit einer Lösung von Eisen(II)- und Eisen(III)-salzen, in einer Menge von 1300—1700 mg/dm<sup>3</sup> Mg Koks gelöscht wird.

DOE - Fossil Energy Techline - Issued on: April 22, 1999

## New Research Focuses on Improving Refinery Coking Process

The U.S. Department of Energy is entering into a 3-year research project with the University of Tulsa and an 9-member industry consortium to tackle the challenges of reducing energy consumption and upgrading the environmental performance of an oil refinery's coking process.

Pound-for-pound, coking - the process of extracting additional liquid and gaseous products from heavy "bottom of the barrel" oil - is the most energy intensive of any operation in a modern oil refinery. Large amounts of energy are required to heat the thick, poor-quality petroleum residuum to the 900 to 950 degrees F required to crack the heavy hydrocarbon molecules into lighter, more valuable products.

Reducing the amount of energy consumed by the coking process can improve a refinery's economics and significantly lower the release of greenhouse gases and airborne pollutants.

The University of Tulsa's research could also produce another environmental benefit. Today's refineries must contend with increasing amounts of unwanted sulfur, metals and other impurities in crude oil feedstocks. These impurities often remain trapped in the coke, degrading its value and creating disposal problems. Researchers will study ways to reduce the amount of contaminants in coke, making it better suited for commercial use in the metals or chemicals industry.

The focus of the research project will be on a process called "delayed coking," a technology first installed in a U.S. refinery in 1929 and now in use at nearly 50 installations around the country.

In a delayed coker, after gasoline, diesel, and other lighter products are distilled from the feedstock crude oil, the residuum left behind is fed into horizontal tubes inside a furnace and heated rapidly to cracking temperatures. Since the residuum resides in the furnace tubes for only a short period of time, formation of coke is "delayed" until the feed material reaches large vats, called "coking drums," downstream of the heater.

Although the delayed coker has a long history, refineries have relied primarily on handed-down experience of plant engineers to develop and operate the equipment. Very little systematic scientific research has been done to explore the complex chemical reactions that take place inside a delayed coker.

The University of Tulsa project will begin to fill in some of the gaps in knowledge about the molecular transformations that occur as petroleum residuum changes into solid coke. The expectation is that, as the fundamental processes become better understood, they can be fine-tuned to improve energy efficiencies and product quality.

Guided by an industry-led steering committee, University researchers will conduct experiments, for example, to determine if lower temperatures - perhaps below 900 degrees F - applied in specially modified furnaces or preheaters can effectively crack the residuum into higher quality products and reduce coke formation.

Additives - perhaps including certain types of waste plastics - will be studied to determine if the hydrogen they release can prevent coke formation and lead to higher quality products.

New types of venturi aspirators and other injection devices will be studied to determine if various approaches to spraying the residuum into the coker can enhance its operation.

The research will be conducted with heavily instrumented laboratory- and pilot-scale equipment, and the results are likely to provide one of the most thorough scientific studies of the coking process done to date. As data are collected, researchers will create mathematical and chemical models of the coke formation process as a basis for evaluating chemical and engineering modifications that can be made to the equipment.

The project will be conducted in three one-year phases. In Phase I the University of Tulsa will begin a series of base runs using reassembled, customized coking units, one from an earlier DOE project and one provided by industry. In Phase II the researchers will begin detailed analyses of the coking process in the furnace tube under varying temperatures and agitation, studying how liquid yields and quality changes at the different operating conditions and

correlating the furnace tube chemistry with coke drum conditions. In Phase III, research will be scaled up and a series of coordinated tests will be conducted in both the stirred batch and flow systems, and process improvements will be evaluated for potential industrial use.

The entire 3-year project is expected to total more than \$2.5 million. DOE, through its National Petroleum Technology Office in Tulsa, will provide the University with \$1,005,000. The University and its eight industrial partners will contribute \$1,590,000.

The consortium includes: Citgo Petroleum Corp.; Marathon Ashland Petroleum LLC; Chevron Corporation; Conoco, Inc.; Great Lakes Carbon, Inc.; Petrobras, the state-run oil company of Brazil; Suncor Energy, an independent Canadian integrated oil and gas company; Equilon Enterprises LLC, a joint venture petroleum company formed in January 1998 between Texaco Inc. and Shell Oil Company; and Baker-Petrolite.

*-End of TechLine-*

**For more information, contact:**

Hattie Wolfe, DOE Office of Fossil Energy, 202-586-6503, e-mail: [hattie.wolfe@hq.doe.gov](mailto:hattie.wolfe@hq.doe.gov)

**Technical contacts:**

Herb Tiedemann, DOE National Petroleum Technology Office, 918-699-2017, e-mail: [htiedema@npto.doe.gov](mailto:htiedema@npto.doe.gov)

or

Dexter Sutterfield, DOE National Petroleum Technology Office, 918-699-2039, e-mail: [dsutterf@npto.doe.gov](mailto:dsutterf@npto.doe.gov)